Über topochemische Reaktionen laminardisperser Kobaltverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Willy Bédert
von Monnaz (Waadt)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547622_0071

Über topochemische Reaktionen laminardisperser Kobaltverbindungen

---

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Willy Bédert
von Monnaz (Waadt)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 24. November 1938.

Der Dekan:

Prof. Dr. *S. Mauderli.*

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1936—1938 im chemischen Institut der Universität Bern unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht, für seine Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit bestens danken. Den besten Dank aussprechen möchte ich auch dem verstorbenen Direktor des chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter, für das mir immer erwiesene Wohlwollen und entgegengebrachte Vertrauen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica chimica acta, Volumen XXIV, Fasciculus Quartus, 1941.

MEINER LIEBEN MUTTER

Der Chemismus der Autoxydation der blauen und grünen basischen Kobalt(II)-verbindungen

1. Einleitung.

Im folgenden werden die chemischen und strukturellen Änderungen besprochen, die man beobachtet, wenn wässerige Suspensionen von blauem Kobalt(II)-hydroxyd, bzw. grünen oder blauen basischen Kobaltsalzen mit molekularem Sauerstoff behandelt werden.

Die Tatsache, dass blaues Kobalt(II)-hydroxyd durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert wird, ist schon von *Thénard*[1]) beobachtet worden, und ist öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die älteren Arbeiten finden sich in den Handbüchern von *Gmelin*[2]) und *Abegg*[3]) zusammengestellt. Die Angaben über die Farbänderungen und die Natur der Endprodukte gehen z. T. beträchtlich auseinander.

Im allgemeinen, besonders bei den älteren Autoren, herrscht darin Übereinstimmung, dass sich die Farbe von Tiefblau über Reingrün und Olivgrün nach Braun bis Braunschwarz verschiebt. Einige neuere Forscher, so *Stillwell*[4]), *Weiser* und *Milligan*[5]) und *Herman*[6]) dagegen geben an, dass bei einem Überschuss von Kobaltsalz das nur zweiwertiges Kobalt enthaltende Ausgangshydroxyd schon grün gefärbt sei. Die sich widersprechenden Angaben hinsichtlich der Farbe des Ausgangsmaterials konnten kürzlich wie folgt abgeklärt werden[7]).

Reines α-Kobalt(II)-hydroxyd ist stets intensiv dunkelblau; die von den oben erwähnten Autoren beobachteten grünen, nicht oxydierten Niederschläge bestehen aus basischem Salz.

Das stets beobachtete grüne Zwischenprodukt scheint bis dahin nie näher untersucht worden zu sein.

Nach *Frémy*[8]) geht eine Suspension von blauem Kobalt(II)-hydroxyd unter einer Sauerstoffatmosphäre nach längerer Zeit in Co_3O_4 über. Dagegen bestätigten *Hüttig* und *Kasseler*[9]) röntgenographisch eine ältere Angabe von *Remelé*[10]), dass der bei der Oxydation

[1]) *Thénard*, Ann. chim. **50**, 124 (1804).
[2]) 8. Aufl. S.N. **58** A, 237+242 (1932).
[3]) Bd. IV., 3. Abt., 3. Teil, 309.
[4]) J. Phys. Chem. **33**, 1152 (1929).
[5]) J. Phys. Chem. **36**, 722 (1932).
[6]) C. r. **202**, 419 (1936).
[7]) *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 555 (1935).
[8]) J. pr. **57**, 82 (1852).
[9]) Z. anorg. Ch. **184**, 279 (1929).
[10]) Z. anal. Ch. **3**, 313 (1864).

von blauem Kobalt(II)-hydroxyd mit Luft entstehende braune Bodenkörper im wesentlichen aus dem rosafarbigen Hydroxyd des zweiwertigen Kobalt besteht. Sie hielten es deshalb nicht für möglich, eine Suspension des Hydroxyd von zweiwertigem Kobalt durch molekularen Sauerstoff ganz in solches des dreiwertigen Kobalts überzuführen.

Liévin und *Herman*[1]) haben kürzlich die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von blauem Kobalt(II)-hydroxyd gemessen und schliessen aus dieser kinetischen Untersuchung, dass der Verlauf ein komplexer ist. Sie stellten ferner fest, dass das Kobalt vollständig bis zur dreiwertigen Stufe oxydiert werden kann, aber nicht darüber hinaus.

In einer später erschienenen Arbeit[2]) gibt *Herman* an, dass die grüne Form des Kobalt(II)-hydroxyds durch molekularen Sauerstoff kaum oxydiert wird. Aus der Arbeitsweise von *Herman* und unsern eigenen, oben erwähnten Untersuchungen ist zu schliessen, dass *Herman* basisches Sulfat, bzw. Chlorid unter Händen hatte. Nach unseren Erfahrungen werden diese basischen Salze tatsächlich durch molekularen Sauerstoff wesentlich langsamer oxydiert als das blaue Hydroxyd.

Wir werden nach Mitteilung der eigenen Untersuchungen zeigen, wie diese sich widersprechenden Angaben miteinander in Einklang gebracht werden können. Im folgenden werden zuerst die Versuche mitgeteilt, die der Aufklärung des Chemismus der Autoxydation des blauen Hydroxyds dienten, hierauf werden die entsprechenden Untersuchungen bei den basischen Salzen besprochen.

2. Die Autoxydation von blauem Kobalt(II)-hydroxyd.

a) Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten.

In den früheren Arbeiten ist wenig berücksichtigt worden, dass sich beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Suspension von frisch gefälltem Kobalt(II)-hydroxyd mehrere Reaktionen neben- und nacheinander abspielen können. Es bestehen von vornherein die folgenden Reaktionsmöglichkeiten:

1. Direkte Oxydation des blauen Hydroxyds,
2. Umwandlung von blauem in rosafarbiges Hydroxyd,
3. Oxydation des rosafarbigen Hydroxyds.

Über die zweite dieser Reaktionen war bis dahin nur bekannt, dass sie rasch verläuft und durch Fremdstoffe, gewisse Metallsalze oder höhere Alkohole und Zucker verzögert oder ganz gehemmt[3]),

[1]) C. r. **200**, 1474 (1935). [2]) C. r. **202**, 419 (1936).

[3]) *Weiser* und *Milligan*, J. Phys. Chem. **36**, 277 (1932); *Feitknecht*, Z. angew. Ch. **51**, 308 (1938).

durch andere, wie überschüssige Hydroxylionen, beschleunigt werden kann. Da für die Beurteilung des ganzen Oxydationsverlaufs genauere Kenntnisse über diese Reaktion nötig waren, haben wir sie zuerst für sich unter Ausschluss von Sauerstoff näher verfolgt. Diese Untersuchungen sollen in anderem Zusammenhang ausführlicher besprochen werden; hier seien nur die im Hinblick auf den Oxydationsverlauf wichtigen Tatsachen mitgeteilt.

Die Umwandlung setzt bei 20° C gleich bei der Fällung ein, es gelingt deshalb bei dieser Temperatur überhaupt nicht, reines blaues Hydroxyd zu erhalten. Die Reaktion schreitet zunächst rasch weiter, um nachher sehr langsam abzuklingen, die Umwandlung ist nach einigen Stunden ganz beendet. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig und wird durch Senken der Temperatur sehr beträchtlich verzögert. Deshalb gelingt es, bei 0° C bei geeignetem Arbeiten das blaue Kobalt(II)-hydroxyd rein zu erhalten. Dabei wurde so vorgegangen, dass der Niederschlag eingefroren und nachher unter Zufügen von Alkohol aufgetaut und möglichst rasch isoliert und getrocknet wurde.

Die Umwandlung erfolgt zweiphasig. Das rosafarbige Hydroxyd bildet von vornherein Teilchen, die ein gutes Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen zeigen und deshalb schon in verhältnismässig kleiner Menge röntgenographisch festgestellt werden können.

Die Angaben über die Beschleunigung der Reaktion durch Hydroxylionen und ihre Hemmung durch höhere Alkohole und Zucker konnten bestätigt werden. Durch Glucose geschütztes Hydroxyd verhält sich beim Oxydieren anders, so dass es in einem besonderen Abschnitt besprochen werden soll.

Nach den Ergebnissen der Versuche von *Remelé*, sowie *Hüttig* und *Kasseler*[1]) wird das rosafarbige Hydroxyd durch molekularen Sauerstoff nur sehr langsam und nicht vollständig oxydiert. Wir fanden, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion sehr stark von der Form des Ausgangsmaterials abhängt. Wird durch junges aktives Hydroxyd rasch molekularer Sauerstoff geleitet, so ist nach mehreren Stunden (ungefähr 8) die Überführung in die dreiwertige Stufe praktisch vollständig. Bei langsameren Durchleiten von Sauerstoff oder Luft ist tatsächlich auch nach einigen Tagen die Oxydation noch sehr unvollkommen, wahrscheinlich weil unter diesen Bedingungen das Hydroxyd des zweiwertigen Kobalts durch Alterung stark inaktiviert wird. Wir haben diese Reaktion nicht weiter untersucht.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass der Temperaturkoeffizient für die Reaktion 2, Umwandlung in rosafarbiges Hydroxyd, wesentlich grösser ist als für die Reaktion 1, die direkte Oxydation des blauen Hydroxyds. Zudem ergab sich, dass schon durch eine nur

[1]) l. c.

geringfügige Oxydation die Reaktion 2 verlangsamt wird. Aus diesen Gründen gelingt es, bei 0° C die Reaktion 2, und demnach auch 3, auszuschalten und Reaktion 1 für sich allein zu untersuchen.

b) Die Oxydation des blauen Hydroxyds bei 0° C.

Der Verlauf der Autoxydation des blauen Hydroxyds wurde einerseits durch Verfolgung der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und nebstdem in Parallelversuchen durch die röntgenographische Untersuchung der Präparate verfolgt.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen. 20 cm^3 0,1-m. Lösungen von Kobalt(II)-chlorid von 0° C wurden mit Sauerstoff gesättigt, und während ein rascher Sauerstoffstrom durchperlte, langsam mit 0,2-n. eisgekühlter Lauge gefällt, und zwar wurde ein Laugenüberschuss von 5 % verwendet. Dieses Vorgehen hatte zur Folge, dass von vornherein ein schon z. T. oxydiertes Hydroxyd ausfiel, was den Vorteil hatte, dass die Verhinderung der Umwandlung in rosafarbiges gewährleistet war.

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme wurde so gemessen, dass nach bestimmten Zeiten der Sauerstoffstrom unterbrochen und der Sauerstoff rasch durch Stickstoff aus dem Reaktionsgefäss verdrängt wurde. Hierauf wurde zum Reaktionsgemisch Kaliumjodidlösung im Überschuss gegeben und mit Salzsäure angesäuert. Nach Beendigung der Jodausscheidung wurde dieses mit Thiosulfat zurücktitriert.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs untersucht. Es zeigte sich, dass erstere sehr rasch einem Grenzwert zustrebt. Alle weitern Versuche wurden mit einer Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt, bei der diese keinen Einfluss mehr auf die Geschwindigkeit der Oxydation hatte.

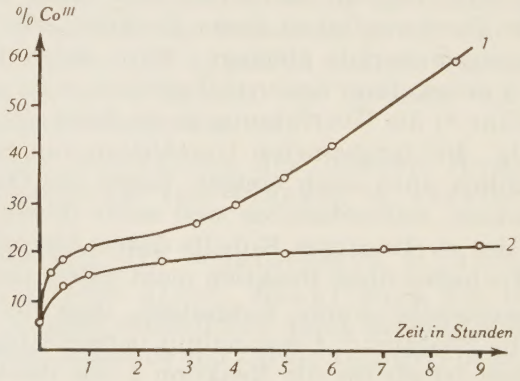

Fig. 1.
Geschwindigkeit der Oxydation von blauem Kobalthydroxyd,
1. ungeschützt 0° C, 2. mit Glucose geschützt 25° C.

Die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen sind in Kurve 1 der Fig. 1 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate ist der Gehalt an dreiwertigem in Prozenten des gesamten Kobalts aufgetragen. Wie man sieht, ist nach Beendigung der Fällung schon ungefähr 9 % des Kobalts oxydiert und die Oxydation geht zunächst rasch weiter. Nach einer Stunde sind rund 20 % oxydiert, und nun tritt eine starke Verlangsamung der Reaktion ein, die nach etwa 3 Stunden wieder rascher wird und einen annähernd geradlinigen Verlauf annimmt. Da wir uns mehr für die ersten Stadien interessierten, haben wir die Oxydationsgeschwindigkeit nicht bis zum Ende verfolgt.

Das durch Fällen sauerstoffreier Kobalt(II)-chloridlösung mit überschüssiger Lauge bei 0° C entstehende, blaue Hydroxyd gibt, wie schon früher mitgeteilt[1]), ein Röntgendiagramm, das nur die beiden Interferenzen 100 und 110 aufweist (Fig. 2*a*), und die Konstitution

$$[4\,Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co(OH)_2]$$

besitzt mit geordneten, aber parallel verschobenen Hauptschichten mit schwankendem Abstand und ungeordneten Zwischenschichten.

Bei rascher Oxydation oder beim Fällen unter Sauerstoffeinleiten entsteht ein blaugrünes Produkt, dessen Röntgendiagramm auch noch die Basisreflexe 001 und 002 enthält. Bei weiterer Oxydation treten neue Reflexe hinzu, die Pyramidenflächen zugeordnet werden können (Fig. 2*b*). Nebstdem erleiden die *hk*o-Reflexe eine geringe Verschiebung nach aussen, was auf eine Verringerung des Abstandes *a* hinweist. Aus der Tabelle 1 ist diese allmählich fortschreitende Gitterkontraktion in der *a*-Richtung deutlich zu sehen, in der *c*-Richtung konnte keine entsprechende Änderung festgestellt werden.

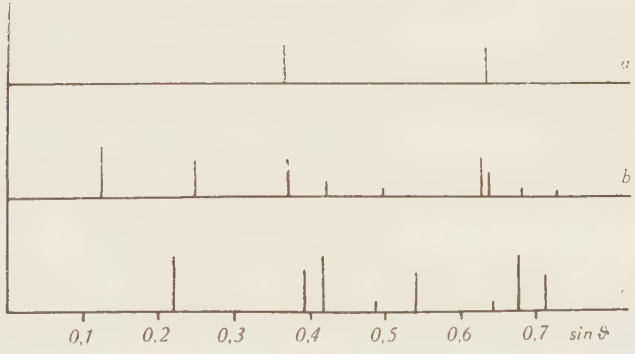

Fig. 2.

Röntgendiagramme (Fe Kα) von *a*) blauem Kobalthydroxyd, *b*) grünem Kobalthydroxyd, *c*) CoO(OH). (Die Linienverbreiterungen sind auf den Strichzeichnungen nicht wiedergegeben.)

[1]) *Feitknecht*, Helv. **21**, 766 (1938).

Tabelle 1.

Änderungen der Gitterdimensionen bei der Oxydation von blauem Kobalt-(II)-hydroxyd.

Dauer der Oxydation	3-wert. Co %	a	c
nicht oxydiert		3,09	schwankend
unter O_2-Einleiten gefällt . . .	9	3,09	7,8
24′ oxydiert	16	3,07	7,8
1h oxydiert	20,5	3,06	7,8
3h oxydiert	25,5	3,06	7,8

Nach etwa 4 Stunden treten auf den Diagrammen neue Reflexe auf, die mit der Zeit intensiver werden, während die ursprünglich vorhandenen schwächer werden und schliesslich ganz verschwinden. Das dunkelbraune Endprodukt weist ein neues Diagramm auf (Fig. 2*c*).

Die kinetische und röntgenographische Verfolgung des Oxydationsverlaufs ergeben also, dass zuerst eine Zwischenverbindung entsteht, die seinerzeit als „grünes Kobalthydroxyd" bezeichnet wurde[1]) und bei der auf vier Molekeln Hydroxyd des zweiwertigen eine Molekel Hydroxyd des dreiwertigen Kobalts kommt.

Aus den Röntgenaufnahmen folgt, dass der Übergang vom blauen zum grünen Kobalthydroxyd kontinuierlich und einphasig verläuft. Zuerst wird der Abstand der Hauptschichten konstant, dann verringert sich der Abstand a der Kobaltatome in den Hauptschichten allmählich um einen kleinen Betrag und zugleich verschieben sich die Hauptschichten zu rhomboedrischer Anordnung.

Aus dem in erster Stufe erreichten Oxydationsgrad ist zu schliessen, dass hierbei nur das Hydroxyd der Zwischenschicht oxydiert wird; der einphasige Verlauf der Reaktion ist dadurch ermöglicht, dass in der Zwischenschicht zweiwertiges Kobalt durch dreiwertiges kontinuierlich ersetzbar ist, und in den Zwischenformen beide Wertigkeitsstufen statistisch verteilt vorliegen. Die Zunahme der Menge von dreiwertigem Kobalt bedingt die erwähnte Ordnung des Gitters.

c) Das grüne Kobalthydroxyd.

Die Konstitution des grünen Kobalthydroxyds ergibt sich aus seiner Bildung und auf Grund des Röntgendiagramms. Aus letzterem ist zu schliessen, dass es mit dem grünen basischen Chlorid isomorph ist, so dass es naheliegt, die Konstitutionsformel

$$4\,Co(OH)_2 \rightleftharpoons CoO(OH)$$

anzunehmen.

[1]) *Feitknecht*, Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939).

Die Reflexe der Röntgendiagramme (Fig. 2*b*) des nach oben angegebener Methode hergestellten grünen Hydroxyds sind stets verbreitert, besonders die Basis- und Pyramidenreflexe. Die letzteren sind zudem stark abgeschwächt. Daraus ist zu schliessen, dass die Präparate hochdispers sind mit stark fehlgeordneten Teilchen, vor allem sind wohl die Hauptschichten noch nicht vollständig zurechtgerückt[1]).

Das grüne Kobalthydroxyd ist ähnlich wie das blaue unbeständig. In Wasser suspendiert, zerfällt es im Laufe eines Tages, wobei sich das rosafarbige Hydroxyd des zweiwertigen und nebstdem wahrscheinlich das des dreiwertigen Kobalts bildet. In getrocknetem Zustande bleibt es längere Zeit unverändert.

Es kann aber auch in wässeriger Suspension durch Zugabe von Zuckern oder höheren Alkoholen stabilisiert werden, und ist dann so unbegrenzt lange haltbar. Durch die gleichen Stoffe wird es auch vor der Weiteroxydation zum dunkelbraunen Kobalt-(III)-hydroxyd geschützt.

Die Oxydation von blauem Hydroxyd, das aus einer glucosehaltigen Kobaltchloridlösung gefällt wurde, verläuft demnach anders als die von reinem. Kurve 2 der Fig. 1 gibt den Verlauf in diesem Falle wieder. Wie man sieht, ist schon die Anfangsgeschwindigkeit kleiner, Glucose vermag also auch die erste Stufe zu verzögern. Die Reaktion kommt, wenn ungefähr 20 % des Kobalthydroxyds oxydiert ist, fast ganz zum Stillstand, also dann, wenn sich nach der oben entwickelten Vorstellung das in der Zwischenschicht eingelagerte Hydroxyd oxydiert hat. Die Sauerstoffaufnahme nimmt auch bei höherer Temperatur einen ganz ähnlichen Verlauf. Die Röntgendiagramme sind identisch mit denen von ungeschütztem grünen Hydroxyd.

Es ist nun auffallend, dass die Oxydation, wenn die Zusammensetzung $4\,Co(OH)_2$, $1\,CoO(OH)$ erreicht ist, nicht ganz aufhört, sondern noch sehr langsam weitergeht. Bei einer bei 25° C während 55 Stunden oxydierten Probe wurde im gesamten 23,6 % des zweiwertigen Kobalts oxydiert.

Dieser, den theoretisch erwarteten Wert an dreiwertigem Kobalt übersteigende Betrag kann verschiedene Ursachen haben. Zunächst ist es beim unvollkommenen Bau des blauen und grünen Hydroxyds möglich, dass die Menge an amorphem Hydroxyd in den Zwischenschichten nicht genau den theoretischen Wert besitzt. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass auch ein kleiner Bruchteil des Kobalthydroxyds der Hauptschichten oxydiert wird, und in diesen dann ein Teil des $Co(OH)_2$ isomorph durch $CoO(OH)$ ersetzt ist. Anderweitige Erfahrungen sprechen sehr für die zweite Möglichkeit.

[1]) *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 und **93**, 66 (1940).

d) Das Endprodukt der Oxydation von blauem oder aktivem rosafarbigem Kobalthydroxyd.

Da im Schrifttum Unstimmigkeit über die Natur des Endproduktes der Oxydation von Kobalthydroxyd mit molekularem Sauerstoff herrscht, haben wir auch hierüber einige Versuche ausgeführt. Röntgenographisch wurde nachgewiesen, dass das gleiche Produkt entsteht, wenn blaues Hydroxyd direkt über das grüne in das „dunkelbraune" übergeführt wird, wie wenn sich intermediär rosafarbiges bildet und dieses unter Vermeidung der Alterung rasch oxydiert wird. Das aktive rosafarbige geht dabei direkt in das dunkelbraune über, ohne dass die grüne Zwischenstufe entsteht. Es ist dies aus strukturellen Gründen ohne weiteres verständlich. In beiden Fällen, beim grünen wie beim aktiven rosafarbigen Hydroxyd, erfolgt die Oxydation zweiphasig, wie aus den oben mitgeteilten Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung hervorgeht.

Wir haben unser Endprodukt der Oxydation sowohl röntgenographisch wie analytisch näher zu identifizieren versucht. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde wie folgt hergestellt:

80 cm^3 0,1-m. Kobalt(II)-chloridlösung wurde bei Zimmertemperatur zuerst mit Sauerstoff gesättigt und im lebhaften Sauerstoffstrom langsam mit 83,2 cm^3 0,2-n. Natronlauge gefällt und weiter rasch Sauerstoff durchgeleitet. Dem Reaktionsgemisch wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und das Fortschreiten der Oxydation röntgenographisch geprüft. Zunächst trat neben grünem, rosafarbiges und hierauf dunkelbraunes Hydroxyd auf, und schon nach 8 Stunden enthielten die Röntgendiagramme nur die Linien des letzteren. Es wurde noch während weiteren 18 Stunden Sauerstoff eingeleitet und das Präparat schliesslich während 6 Tagen unter Sauerstoff stehen gelassen, um letzte, röntgenographisch nicht nachweisbare Spuren vom Hydroxyd des zweiwertigen Kobalts zu oxydieren. Das Präparat wurde durch Zentrifugieren mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analytisch wurde das Kobalt nach einer elektrolytischen Halbmikromethode und der aktive Sauerstoff in der oben angegebenen Weise ermittelt. Als Mittel aus zwei Bestimmungen wurden die folgenden Werte erhalten:

Kobalt = 61,8%. Aktiver Sauerstoff = 8,12%.

Nimmt man an, dass der Restbetrag aus Wasser besteht, so ergibt sich für dieses Präparat die folgende Zusammensetzung:

0,97 CoO(OH), 0,03 $Co(OH)_2$, 0,18 H_2O

Es liegt also zweifellos ein Kobalt(III)-hydroxyd der Zusammensetzung CoO(OH) vor, das noch geringe Mengen Wasser und zweiwertiges Hydroxyd beigemischt enthält.

Die Hydroxyde des dreiwertigen Kobalts sind vor einiger Zeit von *Hüttig* und *Kasseler*[1]) näher untersucht worden. Sie erhielten als einzige krystallisierte Verbindung stets ebenfalls CoO(OH) und teilten dafür auch das von ihnen erhaltene Röntgendiagramm in Form einer Strichzeichnung mit. Das von unseren Präparaten erhaltene Röntgendiagramm (vgl. Fig. 2*c*) erwies sich aber auch unter Berücksichtigung der verschiedenen Kameradimensionen nicht ganz identisch mit dem von *Hüttig* und *Kasseler* mitgeteilten.

Wir haben deshalb, um zu prüfen, ob wir u. U. eine andere Modifikation des CoO(OH) erhalten hatten, nach den Vorschriften von *Hüttig* und *Kasseler* durch Fällen von Lösungen von

$$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$$

und von $Co(NH_3)_6]Cl_3$ mit Kaliumhydroxyd in der Wärme Präparate von CoO(OH) hergestellt und röntgenographisch untersucht. Die Röntgendiagramme erwiesen sich, was Lage und ungefähre Intensität der Reflexe anbelangt, identisch mit denjenigen der früheren Präparate. Durch Oxydation von Kobalt(II)-hydroxyd entsteht demnach zweifellos die gleiche Modifikation von CoO(OH) wie bei den von *Hüttig* und *Kasseler* und auch von *Merck* und *Wedekind*[2]) verwendeten Methoden. Bis auf einige wenige Linien erweist sich unser Diagramm nach entsprechender Umrechnung auch identisch mit den von *Natta* und *Strada*[3]) für Kobalt(III)-hydroxyd mit verschiedenen Wassergehalten gefundenen Diagrammen. Dagegen stimmen unsere Ablenkungswinkel nicht mit den Werten überein, mit denen die Autoren eine Indizierung ihrer als Co_2O_3 angesprochenen Verbindung vorgenommen haben.

Die Röntgendiagramme des durch Oxydation von Hydroxyd erhaltenen CoO(OH) zeigen gegenüber denjenigen, die von langsam gefällten Präparaten herrühren, einen charakteristischen Unterschied. Bei letztern sind sämtliche Reflexe gleich, und zwar je nach der Geschwindigkeit der Ausfällung mehr oder weniger stark verbreitert, da je nach der Bildungsgeschwindigkeit die Präparate mehr oder weniger hochdispers sind. Die Röntgendiagramme der erstern dagegen weisen neben ziemlich scharfen Reflexen (vgl. Fig. 2*c*, Reflexe 2 und 5) auch stark verbreiterte auf (besonders Reflex 1 der Fig. 2*c*). Dies lässt darauf schliessen, dass die Teilchen eine laminare Ausbildung haben[4]). Es verdient diese Tatsache deshalb besondere Erwähnung, weil sie auf einen streng topochemischen Ablauf dieser Reaktion schliessen lässt. Das Oxydationsprodukt wird offenbar orientiert auf den blättchenförmigen Teilchen des Ausgangsmaterials abgeschieden und besitzt deshalb nachher die gleiche Ausbildungsform.

[1]) Z. anorg. Ch. **184**, 279 (1929).
[2]) Z. anorg. Ch. **186**, 49 (1930). [3]) G. **58**, 419 (1928).
[4]) *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 und **93**, 66 (1940).

3. Die Oxydation von grünem basischem Chlorid und Bromid.

Es ist schon früher mitgeteilt worden, dass das grüne basische Chlorid durch molekularen Sauerstoff langsam oxydiert und dabei seine Farbe intensiv hellgrün wird; zudem wird es dadurch stabilisiert[1]). Das grüne basische Bromid verhält sich ähnlich, doch wird bei diesem die Farbe grünbraun[2]). Die Oxydation dieser beiden basischen Salze erfolgt wie schon erwähnt wesentlich langsamer als beim blauen Hydroxyd.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass sich bei der Oxydation die Struktur dieser beiden basischen Salze nicht ändert. Auf den Röntgendiagrammen ist nur eine allmähliche Verschiebung der Reflexe nach aussen zu beobachten, was auf eine Kontraktion des Gitters schliessen lässt (vgl. Fig. 3). In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit basischem Chlorid wiedergegeben. Die oxydierten Präparate wurden so erhalten, dass 0.1-m. Kobalt(II)-chloridlösung mit $^2/_3$ der äquivalenten Menge 0.2-n. Natronlauge unter Einleiten von Sauerstoff gefällt und nach bestimmten Zeiten isoliert wurden. In der zweiten Spalte ist der in Parallelversuchen ermittelte Gehalt an dreiwertigem Kobalt aufgeführt. Die Werte a für den Abstand der Kobaltatome in den Hauptschichten sind wesentlich genauer als die Werte c' für den Schichtenabstand, da sie aus stärker abgelenkten Reflexen berechnet sind.

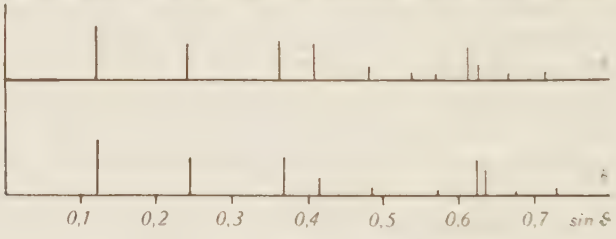

Fig. 3.
Röntgendiagramme (Fe Kα) von *a*) grünem basischem Kobaltchlorid gealtert *b*) grünem basischem Kobaltchlorid oxydiert.

Tabelle 2.

Dauer der Oxydation	Gehalt an 3-wert. Co in %	a	c'
nicht oxydiert	—	3.135	8.2
unter O_2-Einheiten gefällt . . .	2,7	3.12	8.1
2 Stunden oxydiert	7,7	3.10	8.0
2 Tage oxydiert	15,5	3.09	7.9
2 Monate oxydiert	18.5	3.08	7.9

[1]) *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 555 (1935).
[2]) *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **19**, 448 (1936).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Kontraktion zu Beginn der Oxydation am stärksten ist und dass die weitere Sauerstoffaufnahme nur noch geringe Gitteränderungen nach sich zieht. Im ganzen wird a um rund 0,05 A, d. h. 1,7 % und c' um 0,3 A, d. h. um rund 4 % verkleinert, doch ist dieser Wert aus den oben angegebenen Gründen sehr unsicher.

Beim Bromid liegen die Verhältnisse sehr ähnlich. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffaufnahme und Gitterkontraktion wurde nicht näher verfolgt. Der Endwert für a beträgt wie beim Chlorid 3,08 A, die Gesamtkontraktion ist also gleich, obschon, wie weiter unten näher gezeigt wird, der Gehalt an dreiwertigem Kobalt grösser ist. Beim Schichtenabstand ist die Verkleinerung weniger ausgesprochen.

Die Röntgendiagramme lassen noch auf einen weitern strukturellen Einfluss der Oxydation schliessen. Es sind nämlich die Pyramidenreflexe höherer Ordnung bei den oxydierten Präparaten stark abgeschwächt, was auf Fehlordnungen im Gitter schliessen lässt, vor allem auf Parallelverschiebungen des Gitters, ähnlich wie bei den frisch hergestellten Präparaten. Die Oxydation verhindert demnach die unter Sauerstoffausschluss eintretende Vervollkommnung des Gitters beim Altern.

Die Geschwindigkeit der Oxydation wurde in ähnlicher Weise ermittelt wie beim blauen Hydroxyd. 45 cm³ 0,1-m. Kobalt(II)-salzlösung wurden in einem Thermostaten mit Sauerstoff gesättigt und unter Sauerstoffeinleiten langsam mit 30 cm³ 0,2-n. Natronlauge versetzt. Nach bestimmten Zeiten wurde, wie beim Hydroxyd beschrieben, der Gehalt an dreiwertigem Kobalt bestimmt

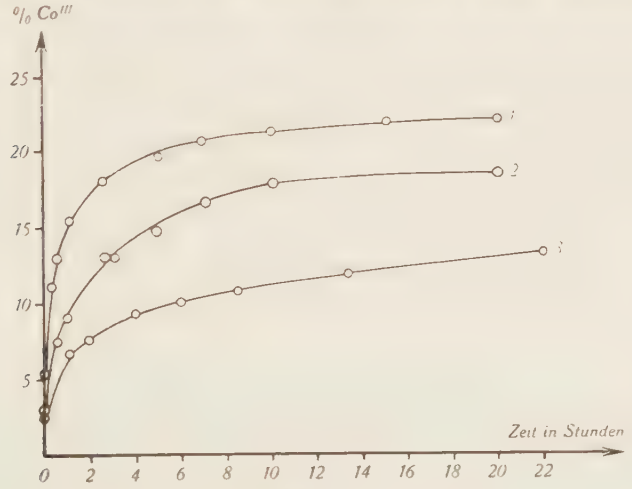

Fig. 4.

Oxydation von 1. geschütztem blauem Kobalthydroxyd. 2. grünem basischem Bromid. 3. grünem basischem Chlorid (25,2° C).

Die Ergebnisse sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate ist der Gehalt des Bodenkörpers an dreiwertigem Kobalt aufgetragen. Für dessen Berechnung wurde für das basische Salz eine Zusammensetzung $4\,Co(OH)_2 \cdot 1\,CoOHX$ angenommen. Es ist auch die Kurve für geschütztes blaues Hydroxyd angegeben.

Wie man sieht, hat man eine sehr starke Abstufung der Geschwindigkeit von Chlorid zum Bromid und zum Hydroxyd. Nebstdem scheinen auch die Endprodukte einen verschiedenen Gehalt an dreiwertigem Kobalt zu besitzen. Es wurden folgende Werte erhalten:

Basisches Chlorid (O_2)	17,4%	nach 163 Stunden
Basisches Chlorid (Luft)	8,2%	nach 62 Stunden
Basisches Bromid	21,6%	nach 82 Stunden

Dabei bleibt vorläufig unbeantwortet, ob bei noch längerer Oxydation noch etwas mehr Sauerstoff absorbiert wird; für Luft trifft dies zweifellos zu.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich das folgende Bild über den Ablauf der Oxydation der grünen Hydroxyhalogenide ableiten: Durch den Sauerstoff wird das Kobalt der Zwischenschichten in die dreiwertige Stufe übergeführt, wobei wahrscheinlich die Hydroxylgruppe ein Proton abgibt. Es wird so vom Anfang bis zum Ende der Oxydation eine Reihe isomorpher Mischungen durchlaufen, bei der die einwertigen Hydroxylionen der Zwischenschicht allmählich durch zweiwertige Sauerstoffionen ersetzt werden, was mit der beschriebenen Gitterkontraktion verknüpft ist. Für die Zwischenstufen ergeben sich die Formeln

$$[4\,Co(OH)_2 \cdot \quad Co(O, OH)Cl] \text{ bzw. } [4\,Co(OH)_2 \prec \overline{\quad} \succ Co(O, OH)Br].$$

Die O und OH sind in den Zwischenschichten statistisch verteilt. Für die Endprodukte ergeben sich die Idealformeln

$$[4\,Co(OH)_2 \langle\!=\!\rangle CoOCl] \text{ bzw. } [4\,Co(OH)_2 \langle\!=\!\rangle CoOBr].$$

Nach den oben mitgeteilten Resultaten wird aber in Wirklichkeit nicht genau diese Idealzusammensetzung erhalten. Beim Chlorid scheint nicht alles Kobalt der Zwischenschichten oxydiert werden zu können und beim Bromid ist der Gehalt an dreiwertigem Kobalt grösser als der theoretisch erwartete. Es kann dies auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sein wie beim grünen Hydroxyd. Es erscheint sehr wahrscheinlich, dass ein kleiner Teil des Kobalthydroxyds der Hauptschichten oxydiert wird.

4. Die Oxydation von grünem basischem Nitrat.

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde[1]), besitzen die verschiedenen Formen der grünen basischen Kobaltnitrate ebenfalls ein Doppelschichtengitter, aber nicht vom gleichen Typ wie die entsprechenden Halogenide. Die durch Fällen erhaltene Form *a* zeigt nur Basis- und

[1]) *Feitknecht*, Helv. **20**, 177 (1937).

Pyramidenreflexe, die geordneten Hauptschichten sind also parallel gegeneinander verschoben. Die Zusammensetzung ist

$$6\,Co(OH)_2 \cdot 1\,Co(NO_3)_2$$

und für die Konstitution ergibt sich die Formel

$$4\,Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co_{1,25}(OH)\,(NO_3)_{1,5}$$

Das grüne basische Kobaltnitrat macht bei der Oxydation die gleichen Farbänderungen durch wie das basische Bromid, d. h. es wird zuerst hell-, dann gelbgrün und schliesslich braungrün; das Endprodukt ist noch stärker braun als das Bromid.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des Oxydationsverlaufes von frisch gefälltem Ausgangsmaterial ist in der Fig. 5 durch Strichzeichnungen schematisch dargestellt.

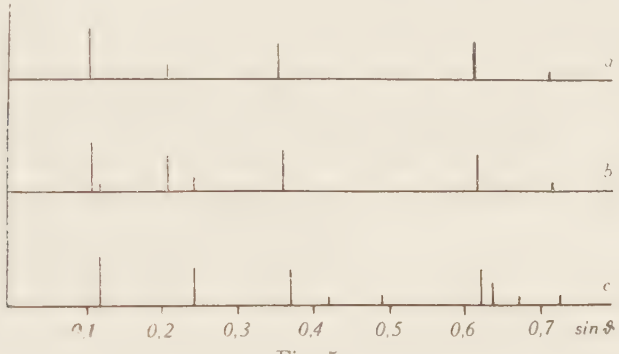

Fig. 5.

Röntgendiagramme von *a*) grünem basischem Kobaltnitrat, *b*) dasselbe 1 Stunde oxydiert, *c*) Endprodukt der Oxydation.

In einem ersten Stadium verschieben sich die Prismenreflexe einfach allmählich nach aussen, d. h. es findet eine Verkürzung des Abstandes a der Metallatome der Hauptschichten statt, die Reaktion erfolgt einphasig. Nach einer Oxydationsdauer von etwa einer Stunde treten neben den beiden Basisreflexen zwei neue auf, während die Prismenreflexe unverändert bleiben (Fig. 5*b*). Die alten Basisreflexe verschwinden rasch, und nach ungefähr zweistündiger Oxydation liegt eine neue Krystallart vor mit gleichem Bau, aber mit einem wesentlich kleineren Schichtenabstand. Es erfolgt also ziemlich rasch eine zweiphasige Umwandlung, bei der sich nur der Schichtenabstand diskontinuierlich ändert.

Bei fortschreitender Oxydation verschieben sich die Prismenreflexe weiter nach aussen und es treten allmählich auch Pyramidenreflexe auf. Das Röntgendiagramm des Endproduktes der Oxydation ist vollkommen gleich wie die Diagramme von basischem Chlorid und Bromid (Fig. 5*c*). Das oxydierte basische Nitrat besitzt also die gleiche Struktur wie die grünen basischen Halogenide.

In der Tabelle 3 ist der zeitliche Verlauf der Änderungen des Gitters zusammengestellt. In der letzten Kolonne ist der entsprechende Gehalt an dreiwertigem Kobalt angegeben, es wird weiter unten näher ausgeführt, wie dieser berechnet wurde.

Tabelle 3.

Dauer der Oxydation	a	c'	% Co^{III}
nicht oxydiert	3,13	9,15	—
unter O_2-Einleiten gefällt . . .	3,10	9,1	1,9%
1 Stunde	3,08	9,1	~ 8,5%
1½ Stunde	3,08	9,1 u. 8,0	~12 %
2 Stunden	3,08	8,0	14,2%
2 Tage	3,07	8,0	20,6%
2 Monate	3,06	7,9	25,2%

Wie man sieht, ist die Verkürzung von a zu Beginn der Oxydation am grössten. Der Gesamtbetrag der Kontraktion von a ist etwas grösser als bei den Halogeniden, der Endwert von a ist gleich wie der beim grünen Hydroxyd. Der Schichtenabstand nimmt um rund 1,2 Å ab und der Endwert ist gleich wie beim Hydroxyd und den basischen Halogeniden. Die Dicke der Zwischenschicht entspricht ungefähr der kleinern Achse, d. h. der Dicke der Nitrationen.

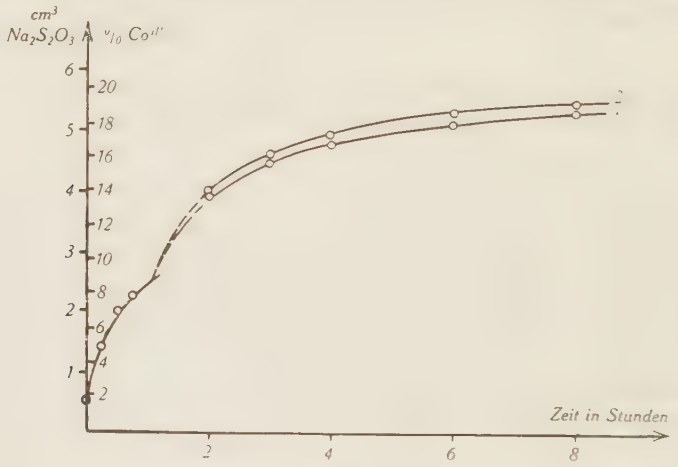

Fig. 6.

Oxydation von grünem basischem Kobaltnitrat. 1. verbrauchte cm³ Thiosulfat, 2. Prozente dreiwertiges Kobalt im Bodenkörper.

In ähnlicher Weise wie bei den Halogeniden wurde auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme gemessen. Kurve 1 der Fig. 6 zeigt die zeitliche Zunahme der verbrauchten cm³ $Na_2S_2O_3$. Die Umwandlung in die Krystallart mit kleinerem Schichtenabstand

ist in der Kurve durch einen Knick angedeutet. Leider fehlen im kritischen Zeitintervall genauere Messpunkte. Ein Vergleich mit den übrigen untersuchten Verbindungen lehrt, dass die Geschwindigkeit zwischen der des geschützten blauen Hydroxyds und der des Bromids liegt.

Zur Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution des Endproduktes der Oxydation wurde eine grössere Menge von basischem Nitrat während 4 Tagen bei Zimmertemperatur mit reinem Sauerstoff oxydiert, hierauf isoliert und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum analysiert. Als Mittel aus zwei Bestimmungen wurde gefunden:

Co 53,4%, NO_3 10,22%, aktiver Sauerstoff 1,71%

Daraus ergibt sich die Bruttozusammensetzung

$1\,Co(NO_3)_2$, 7,41 $Co(OH)_3$, 2,6 CoO(OH), 6,3 H_2O

d. h. 23,6 %, des Kobalts findet sich in der dreiwertigen Stufe, und auf 1 Kobaltnitrat kommen 10 Molekeln Hydroxyd. Nimmt man an, dass analog wie bei den Halogeniden das Nitration an das dreiwertige Kobalt der Zwischenschicht gebunden ist, so kommt man zu der Formel:

$4{,}2\,Co(OH)_2$, 1 $CoONO_3$, 0,3 CoO(OH), 3,15 H_2O

Dies kommt der Idealformel

$4\,Co(OH)_2$, 1 Co(OH)X, bzw. $4\,Co(OH)_2$, 1 CoOX

wie sie für die grünen basischen Kobaltsalze gefunden wurde, sehr nahe. Die Abweichungen bestehen in einem geringen Gehalt an Wasser, das möglicherweise nur adsorptiv in dem hochdispersen Produkt, möglicherweise zeolithartig in den Zwischenschichten gebunden ist. Ferner ist der Nitratgehalt etwas niedriger und der Gehalt an dreiwertigem Kobalt etwas höher als erwartet. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass an der Oberfläche der Teilchen andere Verhältnisse herrschen, oder dass das Präparat amorphe, wenig definierte Beimengungen enthielt. Es ist aber auch möglich, dass das Verhältnis Sauerstoff zu Nitrat in den Zwischenschichten nicht ganz 1 ist und dass ein kleiner Teil des Kobalts der Hauptschichten sich in der dreiwertigen Stufe befindet. Unter dieser Annahme ergibt sich für das analysierte Präparat bei Vernachlässigung des Wassers die Konstitutionsformel:

$$\left| 4\,Co\begin{matrix}(OH)_{1,91}\\O_{0,09}\end{matrix} \rightleftharpoons Co\begin{matrix}(NO_3)_{0,95}\\O_{1,05}\end{matrix} \right|$$

Aus diesem Analysenergebnis ist zu schliessen, dass bei der Oxydation des grünen basischen Nitrats ein Teil des Nitrats aus den Zwischenschichten austritt. Dies steht zweifellos im Zusammenhang mit der Verkleinerung des Schichtenabstandes. Die drei röntgenographisch festgestellten Reaktionsstufen können demnach wie folgt gedeutet und formuliert werden.

1. Es wird zunächst ein Teil des Kobalts der Zwischenschicht oxydiert, wobei sich nur die Abstände a der Hauptschichten etwas verkürzen. Aus der Geschwindigkeitskurve, bzw. aus Tab. 3, ergibt sich, dass dies bis zu etwa 10 % der Fall ist. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich für die erste Stufe die folgende idealisierte Formulierung:

$$\left[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\!\!=\!\!\!\gg 1{,}25\,Co\begin{matrix}OH\\(NO_3)_{1,5}\end{matrix}\right] + {}^1/_8\,O_2$$

$$= \left[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\!\!=\!\!\!\gg 1{,}25\,Co\begin{matrix}O_{0,5}(OH)_{0,5}\\(NO_3)_{1,5}\end{matrix}\right] + {}^1/_4\,H_2O$$

2. Nach der Tabelle 3 erfolgt der Übergang in die Form mit kleinerem Schichtenabstand rasch und ohne wesentliche Erhöhung der Menge von dreiwertigem Kobalt. Es ist also anzunehmen, dass bei diesem Vorgang einfach ein Austritt von Kobalt(II)-nitrat aus den Zwischenschichten stattfindet, was wie folgt formuliert werden kann:

$$\left[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\!\!=\!\!\!\gg 1\,Co\begin{matrix}O_{0,5}(OH)_{0,5}\\(NO_3)_{1,5}\end{matrix}\right]$$

$$= \left[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\!\!=\!\!\!\gg 1\,Co\begin{matrix}O_{0,5}(OH)_{0,5}\\NO_3\end{matrix}\right] + 0{,}25\,Co(NO_3)_2$$

3. In der dritten Stufe findet dann eine Weiteroxydation des Kobalts der Zwischenschichten statt, was mit der erwähnten Ordnung des Gitters begleitet ist. Dies kann idealisiert wie folgt formuliert werden:

$$\left[4\,Co(OH)_2 \lessdot\!\!\!=\!\!\!\gg 1\,Co\begin{matrix}O_{0,5}(OH)_{0,5}\\NO_3\end{matrix}\right] + {}^1/_8\,O_2 = \left[4\,Co\,(OH)_2 \lessdot\!\!\!=\!\!\!\gg CoONO_3\right] + {}^1/_4\,H_2O$$

Unter Berücksichtigung dieser Reaktionsfolge wurde die Geschwindigkeitskurve auf Prozente dreiwertiges Kobalt in Bodenkörper umgerechnet. Man erhält so die Kurve 2, die etwas verschieden verläuft als Kurve 1; sie ist auf die auf der rechten Seite der Ordinatenachse angegebene Skala zu beziehen.

Die Röntgendiagramme der Präparate von oxydiertem basischem Nitrat, die aus frisch hergestellten Niederschlägen erhalten wurden, zeigen schwach verbreiterte Reflexe infolge geringer Teilchengrösse. Zudem sind die Pyramidenreflexe höherer Ordnung stark abgeschwächt, was auf eine geringe Parallelverschiebung der Hauptschichten schliessen lässt[1]).

Das oxydierte basische Nitrat ist wesentlich stabiler als das nicht oxydierte. Es wandelt sich auch unter verdünnter Nitratlösung nicht in Hydroxyd um, während das letztere nur bis zu 0,2-m. stabil ist.

In einem orientierenden Versuch wurde auch das Verhalten einer vollkommener geordneten Form des grünen basischen

[1]) *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257—66 (1940).

Nitrats untersucht. Dazu wurde ein Präparat verwendet, das durch zwei Monate langes Altern unter ca. 0,3-m. Lösung erhalten worden war. Es bestand aus einer linienarmen Form c[1]).

Dieses Präparat wurde 13 Tage mit Sauerstoff oxydiert. Nach dem Röntgendiagramm bestand es zur Hauptsache aus der rhomboedrischen nitratärmeren Form, neben wenig der nitratreichen Ausgangsform. Der Gehalt des Bodenkörpers an dreiwertigem Kobalt betrug 18,5 %. Daraus folgt, dass die Oxydation der vollkommener geordneten Formen ausserordentlich viel langsamer erfolgt. Ferner ist der Übergang der nitratreichen in die nitratarme Verbindung erst bei viel höherem Gehalt an dreiwertigem Kobalt beendet. Es ist dies wohl so zu deuten, dass bei stärker gestörten Teilchen die Umwandlung und die nachfolgende Weiteroxydation verhältnismässig rasch vorsichgeht, bei den vollkommener geordneten Teilchen diese Reaktionen sehr langsam erfolgen.

Von einigem Interesse ist es, dass auch bei der oxydierten Form die Linien der Röntgendiagramme scharf sind. Dies lässt auf einen streng topochemischen Verlauf der Reaktion schliessen. Beim Übergang der nitratreichen in die nitratarme Verbindung bleiben die Hauptschichten intakt und gehen unverändert in die neue Krystallart über.

5. Die Oxydation von blauem basischem Sulfat.

Über die Oxydation von basischem Sulfat wurden nur mit frischgefällten Präparaten einige qualitative, röntgenographische Versuche gemacht. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt eher noch etwas langsamer als beim basischen Chlorid.

Unter Sauerstoffeinleitung gefälltes basisches Sulfat gibt ein Röntgendiagramm, wie die Form a des blauen basischen Sulfates[2]), nur dass der Schichtenabstand um ungefähr 1 A grösser, der Abstand der Atome in den Hauptschichten um 0,01—0,02 A kleiner ist. Bei weiterem Sauerstoffeinleiten schreitet zunächst die Kontraktion der Hauptschichten fort. Nach ungefähr 2 Tagen macht sich eine zunehmende Ordnung des Gitters bemerkbar, indem der Basisreflex 001 schärfer wird und auch 002 und 003 auftreten neben einigen schwachen Pyramidenreflexen. Zudem scheinen sich die Hauptschichten rhomboedrisch übereinander anzuordnen wie beim basischen Chlorid. Es scheint bei diesem frischgefällten basischen Sulfat die Oxydation mit Sauerstoff ebenfalls einphasig zu erfolgen. Für die Gitterabstände eines 13 Tage mit Sauerstoff behandelten Präparates erhielten wir die folgenden Werte: Schichtenabstand 11 A, Abstand der Atome in den Hauptschichten 3,07 A. Die Gesamtkontraktion der Hauptschichten ist also ungefähr gleich wie bei den übrigen basischen Salzen. Die Autoxydation des blauen basischen Sulfates er-

[1]) *Feitknecht*, Helv. **20**, 177 (1937).

[2]) *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 40 (1935).

folgt also prinzipiell ähnlich wie die der übrigen hier behandelten Hydroxyverbindungen des Kobalts.

6. Zusammenfassung.

1. Bei der Autoxydation von frischgefälltem Kobalt(II)-hydroxyd können sich die folgenden Reaktionen neben- und nacheinander abspielen:

a) direkte Oxydation des blauen Hydroxyds,

b) Umwandlung des blauen in rosafarbiges Hydroxyd,

c) Oxydation des rosafarbigen Hydroxyds.

Bei Oxydation mit reinem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen fallen die Reaktionen *b*) und *c*) weg.

2. Die Autoxydation des blauen Hydroxyds erfolgt in zwei Stufen. Bei der ersten entsteht in einer einphasigen Reaktion das grüne Kobalthydroxyd mit der Formel $4\,Co(OH)_2$, $1\,CoO(OH)$, das isotyp ist mit den grünen basischen Halogeniden $4\,Co(OH)_2$, $CoOHX$. In einer zweiten Stufe wird dieses zweiphasig in das dunkelbraune $CoO(OH)$ übergeführt.

3. Durch Glucose wird die Autoxydation der ersten Stufe verlangsamt und die zweite Stufe ganz unterbunden. Endprodukt der Oxydation ist das grüne Kobalthydroxyd mit einem kleinen Mehrgehalt an dreiwertigem Kobalt, der möglicherweise daher rührt, dass ein Teil der Hydroxylionen der Hauptschichten durch Sauerstoffionen ersetzt ist.

4. Die Autoxydation von grünem basischem Chlorid und Bromid erfolgt einphasig. Es werden nur die Kobaltionen der Zwischenschicht oxydiert; die Struktur bleibt vollständig erhalten, es findet nur eine geringe Gitterkontraktion statt.

5. Die Autoxydation von grünem basischem Nitrat erfolgt in drei Stufen:

1. Bis zu ca. 10% findet eine einphasige Oxydation der Kobaltionen der Zwischenschicht statt unter geringer Kontraktion des Gitters.

2. Unter diskontinuierlicher Verringerung des Schichtenabstandes um rund 1 Å tritt ein Teil des Kobaltnitrates aus den Zwischenschichten aus.

3. Schliesslich werden die Kobaltionen der Zwischenschicht weiteroxydiert, diese Reaktion erfolgt wiederum einphasig unter geringer Gitterkontraktion und Vervollkommnung der Ordnung im Gitter.

Das Endprodukt der Oxydation hat eine analoge Zusammensetzung wie die entsprechenden basischen Halogenide und ist mit diesen isomorph oder isotyp. Wahrscheinlich ist auch ein kleiner Teil der Kobaltionen der Hauptschichten dreiwertig.

6. Orientierende Versuche beim blauen basischen Sulfat ergaben, dass bei diesem die Autoxydation prinzipiell ähnlich verläuft wie bei den basischen Halogeniden.

Die Kinetik der Autoxydation von geschütztem blauem Kobalthydroxyd.

1. Ausführung der Versuche.

Die erste Reaktion, die wir unter den in I[1]) entwickelten Gesichtspunkten genauer kinetisch untersucht haben, ist die Autoxydation von geschütztem blauem Kobalthydroxyd.

Wir versuchten zuerst, die Oxydationsgeschwindigkeit durch Messung der absorbierten Sauerstoffmengen in einer Schüttelbirne zu bestimmen. Bei der z. T. sehr langen Versuchsdauer erwies es sich aber als zweckmässiger, das oxydierte Kobalthydroxyd in der in II[2]) angegebenen Weise zu ermitteln. Dabei wurde so vorgegangen, dass unter Sauerstoffeinleiten gefällt, der Oxydationsgrad des so erhaltenen Niederschlages ermittelt und dessen Weiteroxydation verfolgt wurde. Es hatte dies zur Folge, dass die ersten Stadien der Oxydation nicht zur Messung gelangten. Es bot dieses Vorgehen aber gewisse praktische Vorzüge, vor allem entging man dadurch der Schwierigkeit, dass nach dem Fällen in einem indifferenten Gas eine gewisse Zeit benötigt wird, bis die Mischung mit Sauerstoff vollständig gesättigt ist.

Bei einer Versuchsreihe, bei der unter Stickstoffeinleiten gefällt und erst nachher Sauerstoff eingeleitet wurde, konnte festgestellt werden, dass die Oxydation in den späteren Stadien nach der gleichen Formel verläuft wie beim Fällen unter Sauerstoffeinleiten.

Um die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck zu ermitteln, wurden verschiedene Mischungen von Sauerstoff mit Stickstoff von bekanntem Gehalt verwendet, die in Gasometern im gewünschten Volumverhältnis gemischt wurden.

Für alle Messungen wurde eine glucosehaltige 0,1-m. Kobalt-(II)-chloridlösung mit einem Faktor von 1,0084 verwendet. Eine geeignete Menge von Hydroxyd wurde erhalten, wenn 35 cm³ dieser Lösung gefällt wurde, und zwar wurde zur Fällung eine gleiche Menge

[1]) *Feitknecht*, Helv. **24**, 670 (1941).
[2]) *Feitknecht* und *Bédert*, Helv. **24**, 676 (1941).

einer etwas konzentrierteren carbonatfreien Natronlauge benutzt, so dass der Laugenüberschuss ungefähr 1,5 % betrug. Die bei jedem Einzelversuch verwendete Menge von Kobalthydroxyd betrug demnach 3,558 mMol. Die Versuche wurden in Thermostaten mit Temperaturschwankungen von $\pm 0{,}1^{0}$ ausgeführt.

In einer ersten Reihe von Versuchen wurde zunächst der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ermittelt. Dabei zeigte sich, dass bei reinem Sauerstoff schon sehr bald eine Strömungsgeschwindigkeit erreicht wurde, bei der die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig von dieser wurde. Bei den Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen wurden mit steigendem Stickstoffgehalt wachsende Strömungsgeschwindigkeiten benötigt, um den Grenzwert zu erhalten, was zweifellos auf die Behinderung der Diffusion des Sauerstoffs durch den Stickstoff aus dem Innern der Gasblasen zurückzuführen ist. Für die verschiedenen Gasmischungen ergaben sich ungefähr die folgenden Grenzgeschwindigkeiten: für reinen Sauerstoff ca. 6, für ein Mischungsverhältnis von 1 ca. 12, für Luft ca. 20, für ein Mischungsverhältnis von 0,11 ca. 30 Stundenliter.

Da bei heterogenen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit ganz allgemein proportional der Oberfläche des festen Reaktionspartners ist, so ergibt sich daraus, dass bei Verwendung einer grösseren Menge von Hydroxyd der gleichen Form bei einer entsprechend grössern Strömungsgeschwindigkeit die Oxydation gleich rasch erfolgen würde, also unabhängig von der Ausgangsmenge des Kobalt(II)-hydroxyds sein müsste. In allen folgenden Versuchen wurden Strömungsgeschwindigkeiten verwendet, die merklich über der Grenzgeschwindigkeit lagen.

2. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck wurden verwendet: reiner Sauerstoff vom Druck $p = 718$ mm und Mischungen mit dem Verhältnis Sauerstoff: Stickstoff 6 : 1, 1 : 1, 1 : 4 und 1 : 9, bzw. mit den Partialdrucken 615, 359, 144 und 72 mm. Die Sauerstoffkonzentration wurde also in einem Verhältnis zwischen 10 : 1 geändert. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Messresultate sind angegeben in Anzahl cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ mit dem Faktor 1,2188. Durch Multiplikation der verbrauchten Thiosulfatmenge mit diesem Faktor und Division durch die verwendeten cm³ 0,1-m. Kobalt-(II)-chloridlösung mal 100, erhält man den Prozentgehalt an oxydiertem Kobalthydroxyd. In der Fig. 1 sind auf der Ordinate die Prozente von dreiwertigem Kobalt, auf der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Zeit.

Zeitdauer der Oxydation	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ $f = 1{,}2188$	Zeitdauer der Oxydation	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ $f = 1{,}2188$
1. $p_{O_2} = 718$ mm 0,5% Glucose		4. $p_{O_2} = 359$ mm	
— 0′	1,60	— 0′	0,99
— 30′	3,82	— 30′	3,15
1 h —	4,52	1 h —	3,82
2 h 25′	5,20	2 h 45′	4,93
5 h 30′	5,89	5 h —	5,51
14 h 18′	6,50	7 h —	5,73
55 h 5′	6,95	12 h —	5,93
	Endwert	12 h 39½′	6,00
		33 h 30′	6,55
2. $p_{O_2} = 718$ mm 2% Glucose		5. $p_{O_2} = 144$ mm	
— 0′	1,59	— 0′	0,60
— 30′	3,83	— 26½′	1,99
1 h —	4,48	— 30′	2,17
2 h 30′	5,25	1 h 3′	2,82
5 h 30′	5,84	2 h 30′	3,82
7 h 13½′	6,16	5 h —	4,65
9 h 50′	6,33	7 h —	5,01
		10 h —	5,23
3. $p_{O_2} = 615$ mm		21 h 45′	5,78
— 0′	1,43	20 Tage	6,76
— 30′	3,69	6. $p_{O_2} = 72$ mm	
1 h —	4,55	— 0′	0,39
2 h 30′	5,16	1 h 30′	1,94
5 h 10′	5,75	2 h —	2,24
7 h —	6,10	8 h —	3,77
9 h —	6,23	23 h 9′	4,56
14 h —	6,45	34 h 48′	4,78

Mit reinem Sauerstoff wurden zwei Versuchsreihen mit verschieden grossem Glucosezusatz ausgeführt; bei der ersten enthielt die Kobaltchloridlösung 0,5, bei der zweiten 2% Glucose. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, ist bei den gewählten Mischungsverhältnissen die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig vom Gehalt der Lösungen an Glucose. Bei allen übrigen Versuchsreihen wurde mit einem Zusatz von 0,5% Glucose gearbeitet.

Da die Geschwindigkeitskurven einen glatten Verlauf zeigen, die Messungen aber zeitraubend waren, begnügten wir uns mit der Aufnahme von relativ wenigen Messpunkten. Aus den Kurven von Fig. 1 ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich gross ist, sich allmählich verlangsamt und fast ganz zum Stillstand

kommt, wenn annähernd 20 % des Kobalt(II)-hydroxyds oxydiert sind. Die Oxydationsgeschwindigkeit sinkt also in dem Masse, wie die Menge von oxydierbarem Kobalt abnimmt. Im weitern ergibt sich aus der Kurvenschar, dass bei höherem Sauerstoffdruck die Oxydationsgeschwindigkeit grösser ist.

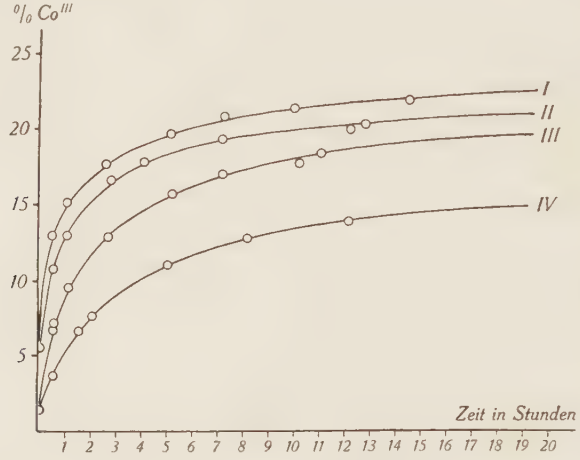

Fig. 1.

Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedenem Sauerstoffdruck
I $p_{O_2} = 718$ mm, II $p_{O_2} = 359$ mm, III $p_{O_2} = 144$ mm, IV $p_{O_2} = 72$ mm.

Der Verlauf der Oxydationskurven legte es nahe zu untersuchen, ob sie nicht durch die allgemeine kinetische Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

dargestellt werden können. Um dies festzustellen, sind wir wie folgt vorgegangen: an Stelle von $\frac{dx}{dt}$ setzen wir $\frac{\Delta x}{\Delta t}$. Nimmt man nun $\Delta t =$ 30 Minuten an, so wird Δx gleich der in dieser Zeit aufgenommenen Sauerstoffmenge. Diese wurde aus den Kurven der Fig. 1 graphisch interpoliert. Durch Logarithmieren erhält man:

$$\log \frac{\Delta x}{\Delta t} = n \log (a-x) + \log k$$

d. h. eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der beiden experimentell zu bestimmenden Grössen $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ und $(a-x)$. Trägt man also den $\log \frac{\Delta x}{\Delta t}$ auf der Ordinate, $\log (a-x)$ auf der Abszisse eines Koordinatensystems auf, so müssen bei Gültigkeit der Gleichung (1) die Punkte auf einer Geraden liegen.

Gewisse Schwierigkeiten bot die Wahl des Endwertes der Oxydation a, da wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, die Reaktion ausserordentlich langsam zum Stillstand kommt. Wir haben den nach 55-stündiger

Oxydation mit reinem Sauerstoff gefundenen Wert von 6,95 cm³ $Na_2S_2O_3$ ($f = 1{,}2188$) angenommen, entsprechend 23,6 % oxydiertes Kobalthydroxyd. Als x wurde $\frac{x_1+x_2}{2}$ genommen, wenn $x_2 - x_1 = \Delta x$ gesetzt wurde; für die x wurden einfach die Anzahl der verbrauchten cm³ $Na_2S_2O_3$ ($f = 1{,}2188$) gesetzt.

In der Fig. 2 sind die in dieser Weise berechneten Werte aufgetragen. Wie man sieht, liegen die Punkte mit befriedigender Genauigkeit auf einer Geraden. Dabei wurde nur der mittlere Teil der Kurven von Fig. 1 zur Berechnung herangezogen. Die Geraden für die verschiedenen Sauerstoffdrucke verlaufen parallel zueinander.

Es erscheint zwar fraglich, ob bei kleinerem Sauerstoffdruck der Endwert der Oxydation auch 6,95 cm³ $Na_2S_2O_3$ entspricht. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass bei Luft nach 20 Tagen etwas weniger Thiosulfat verbraucht wurde. Es ist durchaus möglich, dass die aufgenommene Sauerstoffmenge vom Druck abhängig ist. Diese gesteigerte Unsicherheit in der Wahl von a bei niedrigeren Sauerstoffdrucken ist aber von kleiner Bedeutung. Nimmt man nämlich a kleiner an, so erhält man ebenfalls parallele Geraden, die aber etwas weiter nach links verschoben sind.

Daraus ist zu schliessen, dass der Oxydationsverlauf einer Suspension von geschütztem blauem Kobalthydroxyd für konstanten Sauerstoffdruck tatsächlich durch eine Formel

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n$$

wiedergegeben werden kann. Die Grössen k und n können aus der Fig. 2 ohne weiteres graphisch ermittelt werden. Denn für

$$\log \frac{\Delta x}{\Delta t} = 0 \text{ wird } \log k = -n \log (a-x) \text{ und } n = -\frac{\log k}{\log (a-x)},$$

$$\text{bzw. für } \log (a-x) = 0 \quad \log k = \log \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Da alle Geraden parallel verlaufen, ist n für alle Sauerstoffdrucke gleich und nur das k verschieden. Für n erhält man aus der Fig. 2 und nach oben angegebener Formel einen Wert von 2,65.

Die Reaktion verläuft demnach bezogen auf Kobalt(II)-hydroxyd zwischen zweiter und dritter Ordnung. Dabei ist aber im Auge zu behalten, dass eine heterogene Reaktion vorliegt, dass also aus der Ordnung der Reaktion keine Schlüsse auf die Zahl der beteiligten Molekeln gezogen werden kann. Da wie weiter oben erwähnt, die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Ausgangsmenge des Kobalt(II)-hydroxyds ist, so gibt die Grösse von n ein Mass für die Verzögerung der Reaktion durch das in den Zwischenschichten der Hydroxydteilchen homogen verteilte, dreiwertige Kobalt, steht also in engem Zusammenhange mit dem Mechanismus der Reaktion an der Oberfläche oder im Innern der Teilchen. Von einer weitern Diskussion der Bedeutung von n muss vorläufig abgesehen werden.

Jedem Sauerstoffdruck entspricht ein ganz bestimmtes k, dieses ist demnach ein Mass für den Einfluss der Konzentration des Sauerstoffes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In der Tabelle 2 sind die verschiedenen k-Werte zusammengestellt.

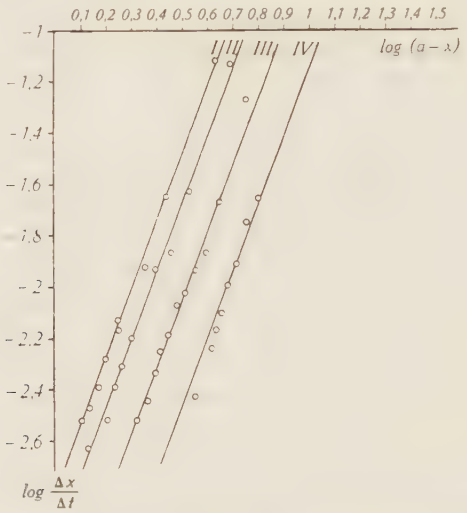

Fig. 2.

Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedenem Sauerstoffdruck in logarithmischer Darstellung.

Tabelle 2.

p	$k \times 10^4$
72	1.9
144	4.1
359	8.9
615	13.5
718	14.0

In der Fig. 3 sind die Drucke auf der Abszisse, die k auf der Ordinate aufgetragen. Wie man sieht, resultiert eine nach der Abszisse zu leicht gebogene Kurve von der Art, wie sie bei Adsorptionsisothermen gefunden werden. Trägt man log k gegen log p auf, so erhält man wie bei diesen annähernd eine Gerade. Daraus folgt, dass die Oxydationsgeschwindigkeit in gleicher Weise vom Sauerstoffdruck abhängt, wie die Menge eines adsorbierten Gases.

Dieser Befund kann am einfachsten wie folgt gedeutet werden: Bei der Oxydation des blauen Kobalt(II)-hydroxyds wird der Sauerstoff zuerst an der Oberfläche des Hydroxyds adsorbiert. Die Geschwindigkeit mit der das Hydroxyd der Zwischenschicht reagiert, ist proportional der Menge von adsorbiertem Sauerstoff.

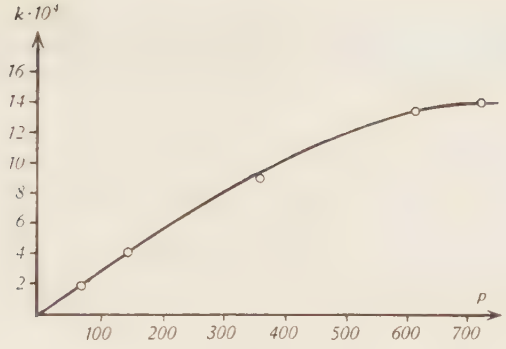

Fig. 3.
Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

3. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Bei der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit musste die Änderung der Löslichkeit des Sauerstoffs mit der Temperatur berücksichtigt werden. Die mit steigender Temperatur abnehmende Sauerstoffkonzentration der Lösung wurde durch eine entsprechende Erhöhung des Sauerstoffdruckes ausgeglichen. Der Druck wurde bei jeder Versuchsreihe so gewählt, dass die Sauerstoffkonzentration der Lösung stets die gleiche war.

Die Messungen wurden bei 0°, 25,2° und 35,1° C ausgeführt. Nach den Tabellen von *Landolt-Börnstein* beträgt die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser bei diesen Temperaturen 0,04889, 0,02845 und 0,02440. Nach dem *Henry*'schen Gesetz ergibt sich, dass bei den folgenden Sauerstoffdrucken gleich konzentrierte Lösungen erhalten werden: bei 0° C 359 mm, bei 25,2° C 615 mm, 35,1° C 718 mm.

Die Versuche wurden gleich ausgeführt wie früher beschrieben, die Gase wurden vor dem Einleiten in das Reaktionsgefäss vorgewärmt, bzw. gekühlt. Die Messergebnisse für 25,2° sind schon in der Tabelle 1 mitgeteilt, für 35,1° und 0° sind sie in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

$p_O = 718$ mm $t = 35{,}1°$ C		$p_O = 359$ mm $t = 0°$ C	
Zeitdauer der Oxydation	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ $f = 1{,}2188$	Zeitdauer der Oxydation	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ $f = 1{,}2188$
0′	1,62	0′	0,88
30′	3,91	1 h —	2,95
1 h —	4,72	3 h —	4,16
3 h —	5,84	7 h —	5,00
5 h 30′	6,20	12 h —	5,44
11 h —	6,31		

Die Ergebnisse für die drei Temperaturen sind graphisch auf der Fig. 4 dargestellt. Wie man sieht, verläuft die Oxydation bei 25° nicht viel anders als bei 35°, bei 0° ist sie aber wesentlich langsamer.

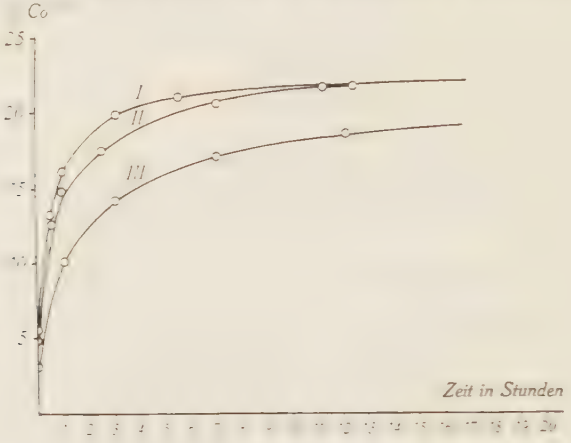

Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit der Oxydation
I 35,1° C, II 25.2° C, III 0° C.

Die Analyse der Geschwindigkeitskurve nach der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Methode zeigt, dass beim Auftragen von $\log \frac{\Delta x}{\Delta t}$ gegen $\log (a-x)$ ebenfalls Gerade erhalten werden, die mit derjenigen von 25° parallel verlaufen. Sie lassen sich demnach ebenfalls durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^{2.65}$$

darstellen. Die aus den Geraden graphisch ermittelten k sind ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den entsprechenden Temperaturen und können zu einem genauern Vergleich der Temperaturabhängigkeit herangezogen werden. Diese Werte sind: $k_{35°} = 2{,}60 \cdot 10^{-3}$, $k_{25°} = 1{,}35 \cdot 10^{-3}$, $k_{0°} = 0{,}40 \cdot 10^{-3}$. Wie man sieht, ist bei dieser Berechnungsart der Temperaturkoeffizient zwischen 25° und 35° doch ungefähr 2.

Die drei Werte genügen natürlich nicht, um zu prüfen, ob die *Arrhenius*'sche Formel für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen, d. h.

$$k = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

erfüllt ist. Immerhin ist bemerkenswert, dass, wenn die Werte für $\log k$ gegen $1\ T$ aufgetragen werden, sie annähernd auf einer Geraden liegen, innerhalb der Genauigkeit der Messungen also dieser Beziehung gehorchen. Es erscheint deshalb auch berechtigt, aus der

Temperaturabhängigkeit von k einen Wert für die Aktivierungsenergie abzuleiten. Setzt man die Werte für k_{35} und k_0 in die logarithmierte Gleichung von *Arrhenius* ein, so findet man für E den Wert von 9 kcal.

Nun ist allerdings zu berücksichtigen, dass, um die wahre Aktivierungsenergie zu erhalten, zu diesem Wert von E noch die Adsorptionswärme von gelöstem Sauerstoff an das feste Hydroxyd zu addieren ist, die einige kcal betragen dürfte. Man erhält so für die Autoxydation des blauen Kobalthydroxyds eine Aktivierungsenergie von der Grössenordnung 10—15 kcal, also einen verhältnismässig kleinen Wert.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Nach den strukturellen und kinetischen Untersuchungen der Autoxydation des geschützten blauen Kobalt(II)-hydroxyds kann man sich über diese Reaktion das folgende Bild machen.

1. Der Sauerstoff wird an der Oberfläche des festen Hydroxyds adsorbiert.

2. Der Sauerstoff übernimmt Elektronen und Protonen von Kobalt-Hydroxydmolekeln der Aussenränder der Zwischenschichten; diese gehen in CoO(OH) über.

3. Elektronen und Protonen diffundieren aus dem Innern der Zwischenschichten an die Oberfläche, wodurch eine gleichmässige statistische Verteilung des CoO(OH) und $Co(OH)_2$ in den Zwischenschichten zustande kommt; mit fortschreitender Oxydation geht schliesslich die ganze Zwischenschicht in CoO(OH) über.

Es fragt sich nun, welcher der drei Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus der Abhängigkeit von k vom Sauerstoffdruck ist zu schliessen, dass sich oberflächlich eine Adsorptionsschicht von Sauerstoff ausbildet, die mit dem gelösten Sauerstoff im Gleichgewicht ist, dass also die erste Reaktionsstufe sehr rasch erfolgt.

Andererseits müsste die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffdruck sein, wenn das Kobalt(II)-hydroxyd der Schichtenränder mit sehr grosser Geschwindigkeit reagieren würde, d. h. wenn die äusserste Schicht aus CoO(OH) bestehen würde und der Reaktionsablauf durch die Diffusion durch die Zwischenschichten bestimmt wäre. Daraus folgt, dass sehr wahrscheinlich die Umsetzung von Sauerstoff mit Kobalt(II)-hydroxyd geschwindigkeitsbestimmend ist. Die geringe Aktivierungsenergie der Reaktion steht dann tatsächlich in engem Zusammenhang mit der Adsorption des Sauerstoffs. Damit hätten wir in der vorliegenden Reaktion ein Beispiel einer Autoxydation mit Aktivierung des Sauerstoffs durch Adsorption, wie sie in I diskutiert wurde.

Eine eingehendere theoretische Besprechung des hier vorgeschlagenen Reaktionsablaufs soll nach Beibringung von weiterem Versuchsmaterial erfolgen.

Curriculum vitae.

Ich wurde am 20. November 1909 in Bern geboren. Nach Absolvierung der Primar- und Mittelschulen in Thun und nach Beendigung meiner Mittelschulzeit in Bern, wurde ich im Jahre 1926 als Schüler in das staatliche Lehrerseminar Bern-Hofwil aufgenommen. Im Frühjahr 1930 erwarb ich das bernische Primarlehrerpatent.

In der darauffolgenden Zeit amtierte ich als Lehrer-Stellvertreter. 1931 nahm ich nach abgelegter Ergänzungsprüfung das Chemiestudium an der Universität Bern auf, wo ich bis zu meinem Studienabschluss verblieb.

Zur Bestreitung meiner Studienkosten musste mein Studium mehrmals durch stellvertretungsweise Lehrtätigkeit an Primar- und Mittelschulen und durch Übernahme kürzerer Aushilfs- und Vertretungsstellen als Chemiker in der Industrie unterbrochen werden.

1936 bis Herbst 1938 war ich als Assistent am chemischen Institut der Universität Bern bei Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter, nach dessen Tod in gleicher Stellung von Herbst 1938 bis Ende Frühjahr 1939 bei Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht tätig.